XP-002239826

1/1 - (C) FILE CAPLUS

STN CA Caesar accession number: 1929

AN - 1980:147785 CAPLUS

DN - 92:147785

TI - Unsaturated polyester resin compositions

IN - Fujita, Taketoshi; Ogi, Yasuiki

PA - Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan

SO - Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.

CODEN: JKXXAF

DT - Patent

LA - Japanese

IC - C08F299/04

CC - 36-3 (Plastics Manufacture and Processing)

FAN.CNT 1

PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE

PN - UP54149494 A 19791108 JP 1978-51382 19780428 <--

PR - JP 1978-51382 19780428

AB - Alkali-resistant fumaric acid-terephthalic acid-tricyclodecanedimethylol copolymer (I) [73181-05-2], fumaric acid-isophthalic acid-terephthalic acid-tricyclodecanedimethylol copolymer [73181-04-1], and a a similar polymer were prepd. Thus, 639 g terephthalic acid and 1661 g tricyclodecanedimethylol were esterified at 230.degree. under N for 4 h with removal of 138 mL water, cooled to 150.degree., mixed with 447 g fumaric acid, heated at 210.degree. for 2 h to prep. I, cooled to 120.degree., dild. with 1600 g styrene, mixed (100 parts) with 0.5 part 6% aq. Co naphthenate and 1 part 55% Me Et ketone peroxide alc. soln., allowed to gel, heated at 120.degree. for 2 h to prep. a molding, and immersed in 10% aq. NaOH at 100.degree. for 8 days to give water absorption 0.41%, compared with 1.5% for a fumaric acid-propylene glycol-terephthalic acid copolymer molding.

ST - alkali resistant unsatd polyester; tricyclodecanediol polyester alkali resistant

IT - Alkali-resistant materials (unsatd. polyesters, tricyclodecanedimethylol-contg.)

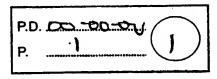
IT - Polyesters, preparation

RL: USES (Uses)

(unsatd., alkali-resistant)

IT - 73181-04-1 73181-05-2 73195-66-1

RL: USES (Uses) (alkali-resistant)



(9日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

@公開特許公報 (A)

昭54—143494

DInt. Cl.2 C 08 F 299/04 # C 08 G 63/54

②日本分類 識別記号

26(3) C 51 26(3) A 1 26(5) D 13 庁内整理番号

③公開 昭和54年(1979)11月8日

7455-4 J 2102-4 J

発明の数 1 審查請求 未請求

(全7頁)

❷不飽和ポリエステル樹脂組成物

願 昭53-51382 20特

昭53(1978) 4 月28日 ②出

藤田武敏 明者 の発

四日市市東邦町1番地 三菱油 化株式会社技術開発研究所内

扇保行 @発 明 者

四日市市東邦町1番地 三菱油 化株式会社技術開発研究所内

三菱油化株式会社 願

東京都千代田区丸の内二丁目 5

番2号

人 弁理士 長谷正久 理

発明の名称

不腐和ポリエステル樹脂組成物

特許請求の範囲

下記成分AVLび成分BLりなる不飽和ポリ エステル樹脂組成物。

成分▲

グリコール成分としてトリシグデカンジ メチロールを全量さたは一郎、鹿和多塩基 酸成分としてテレフタル酸を全量または一 部および不飽和多塩基酸

上記3成分を総合して得られる不飽和ポ リエステル

成分B 上記不飽和ポリエステルと共重合可能な ピニル単単体

発明の詳細な説明

本発明は耐薬品性及び耐熱性に使れた硬化物 を与える不成和ポリエステル街渡組成物に関す るものである.

従来、不超和ポリエステルは無水マレイン酸、 フマル酸等の不良和多塩基酸と無水フタル酸等 の飽和多塩基像との低合物をプロピレングリコ ール、ジエチレジグリコール等のグリコールと 福合させて製造している。 この不飽和ポリエス テルはスチレン等のピニル単量体と架構反応し て硬化物を与える性質を有し、艦材、注型品、 **歯科等種々の用途に利用される。**

しかしながら、従来汎用されている不飽和ポ リエステル樹脂、 例えば 壊も汎用されている無 水マレイン酸、無水フタル酸及びプロピレング リコールから得られる不適和ポリエステルにス チレンを置合したものは安価であるが射熱性、「紫紅色 耐薬品性が劣り、その利用範囲が限られている。 かかる欠点を改良するために認和多塩基酸成

分としてイソフタル便を用いる次の二つの方法 が提条された。

/段法: イソフタル酸と、無水マレイン酸 等の不適和多塩基酸とグリコールを 一度に反応器内に仕込み、常圧下で



共稲合させる。

2 段法: 先ずイソフタル酸とグリコールを 常圧下でエステル化反応させたのち、

不飽和多塩感鬱を添加し真確合させ

· る。

このうち、前者の方法は製造を/工程で行える利点を有するが、イソフタル像がグリコール に難
解酌のため無水マレイン酸とグリコールとの
反応が後先され、長い反応時間を受するととも
に果橋点である不飽和結合がエステル分子鎖中
心に果まつた不飽和ポリエステルが得られ、
にれたので現在では後者の方法が一般に行われて
しる。

しかしながら、との2段法で製造されるインフタル像系不超和ポリエステル樹脂以上に耐熱性、耐薬品性が要求されることがあり、との場合はテレフタル像系不超和ポリエステル樹脂が用いられる。

テレフタル酸はイソフタル酸より更にプロピ

タル像を不顧和ポリエステルの原料として用いることを可能にしたこともよびテレフタル酸とグリコールとのエステル化反応時間を短縮したことであるが、一方、加圧を要するため現在広凡に用いられている常圧用の不飽和ポリエステル製造級優を使用できない欠点がある。

また、このテレフタル酸系不成和ポリエステル樹脂はイソフタル酸系不超和ポリエステル樹脂に比較し、耐薬品性、耐熱性に使れているが、現在市販されているピスフェノール系不超和ポリエステル樹脂およびエポキシアクリレート樹脂等のピニルエステル樹脂と比較すればかなり劣る。

行所¹⁰134 ─ 143 4 3 4 10 レングリコール、エチレングリコール等のグリコールに 離落のため、不成和ポリエステルの製造には種々の工夫がなされている。

次に提案され、現在広汎に実施されている方法はテレフタル酸とグリコールとを加圧下でエステル化反応を行ない、次いで常圧に戻しフマル酸等の不飽和多塩基酸を添加して重縮合する方法である。この加圧・二般法の長所はテレフ

战物、

更に詳しくは下記成分A および成分B よりなる不動和ポリエステル樹脂組成物を提供するものである。

成分▲

グリコール成分としてトリシクロデカンジメチロールを全量または一部、飽和多塩基酸成分としてテレフタール酸を全量または一部および不飽和多塩基酸、これら3成分を紹合して得られる不飽和ポリエステル
4・0~3・2を量%

成分B

上配不庭和ポリエステルと共富合可能なビニル単量体 60~20重量 % すなわち、グリコール成分としてトリシロデカンジメチロールを用いた場合、 常圧で反応でしてタル酸と容易に短時間でエステル化物とファルですの不良和多塩蓄酸と常圧下で直縮合する段階においても、他のグリコールでは予想もできな

いほど低く短時間の内に総合反応を完了することができる。また、ビニル単量体を配合した組成物は優れた電気特性、耐熱性、耐寒性を有する/硬化物を与える。

本発明において、グリコール成分のトリシクロデカンジメチロールは

一般式

で示され、トリシクロ〔 s. 2. 1. 0^{2,8}〕 デカンー 3.8 ージメチロール、トリシクロ〔 s. 2. 1. 0^{2,6}〕 デカンー 4.9 ージメチロール等の学がられる。またトリシクロデカンジチロールチロックリコール、ジェチレングリコール、プロールプロットリン、ペンタエリスリトール、1.4 ー ブロンオール、ネオペンチルグリコール、2.2.4 ートリメチルペンタンジオール、2 ー エチルー1.3

ーヘキサンジオール、水脈化ピスフエゾール A

多塩基酸例えばオルソフタル酸は 2 0 モル%以下が耐蝕性の面から好ましい。

また、本発明に用いる不認和多塩基度として
はフマル酸、無水マレイン酸、シトラコン酸、
イタコン酸が挙げられるがフマル酸が最も好ま
しく、無水マレイン酸を用いる場合は、トリシ
クロデカンジメチロールと他のグリコール、例
えばプロピレングリコール、ジエチレングリコールとを併用するのが好ましい。

本発明の不超和ポリエステル街脂組成物の A) 成分の不適和ポリエステルは次の方法により製造される。

- a) テレフタル酸を含有する飽和多塩基酸成分、トリンクロデカンジメチロールを含有するグリコール成分、不飽和多塩基酸成分を何時に反応器内に仕込み、三成分を共稲合させる。
- b) テレフタル酸を含有する處和多塩基酸成分とトリシクロデカンジメチロール含有するグリコール成分を常圧あるいは加圧下で

エステル化反応し、得られたエステル化不 飽和多塩基酸成分、必要に応じてグリコー ル成分を添加し、食職合する。

この中でもり法で得られる不慮和ポリエステ ルの方がより優れた硬化物性を与える。

エステル化反応の際、必要に応じてテトラブ チルジルコネート、ジルコニウムナフテネート、 テトラブチルチタネートなどの放供を使用して も良い。反応温度は通常/80~230℃であ り、反応は大気圧下、又は加圧下で行なわれる。

に退択する。この範囲を逸脱した縮合物にビニ ル単量体を配合してなる液状不飽和ポリエステ ル樹脂組成物を硬化させて得られた樹脂は本米 不飽和ポリエステル樹脂組成物が有する特性を 失うことが多い。但し、特殊な用途、使用目的 に紋樹脂品合物が通しているならば必ずしも上 配の範囲に限定されるものではない。

なお、上記の範囲内でも飽和多塩基酸の含有 量が多い紹合物にピニル単量体を配合してなる 液状樹脂組成物は、在型品用樹脂、塗料等に適 する。.

また、不飽和多塩基酸の含有量が多い縮合物 は電気絶縁材用、圧縮強度、無変形温度が要求 される成形材に避する。

総合物中のグリコール成分に対する飽和多塩 基礎なよび不飽和多塩基酸の合計のモル比は略 等モル、例えば前者/モルに対し、後者 0.9 s ~1.15モル程度である。

との範囲を逸脱して大量の厳またはグリコー ルが用いられる場合には、硬化物の機械的強度、

造反応においてエステル化が所望の段階に達し たときに、反応系の温度を80~110で程度 に保ち、必要に応じてハイドロキノンなどの重 合禁止剤の存在下で不飽和単量体を添加して迅 合し、均一に相勝させる方法によるのが望まし

不飽和単量体は不飽和ポリエステル/00重 量部に対してユメ~100重量部、好ましくは 30~80重量部用いられる。その量が25重 量部未満では不飽和単量体を場合して得られた 樹脂溶液粘度が高すぎて成形時の作業性が悪い はかりでなく、耐薬品性が低下する。また、そ の量が100重量部を超えると、硬化物の機械 的強度、たとえば引張■強度が低下する。

本発明の不飽和ポリエステル街脂組成物は、 通常、不飽和ポリエステル樹脂(不飽和ポリエ ステルと不顧和単量体の合計量) に対して、ペ ンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトン **パーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサ** イド、シクロヘキサノイルパーオキサイド、ラ

電気特性、耐楽品性などが低下する。

本発明において、かくして待られた不飽和ポ リエステルに添加し、相密させて不飽和ポリエ ステル樹脂とするのに用いられる不飽和単盤体 はその不飽和ポリエステルと共取合可能なもの であれば何でも使用できる。たとえば、スチレ ン、αーメチルスチレン、ァークロルスチレン、 酢酸ピニル、ピスアリルカーポネート、ジアリ ルエーテル、ヮーtープチルスチレン、ピニル トルエン、ジピニルペンゼン、チーピニルシク ロヘキサン、アクリル酸メチル、グリシジルア クリレート、グリシジルメタクリレート、トリ アリルシアヌレート、ヒドロキシエチルアクリ レート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒ′ ドロキシプロピルメタクリレートなどがあげら れる。これらの不飽和単量体は単独で用いても よいし、或いは2種以上を適宜に併用すること ができる。

本発明にかける不顧和ポリエステルに対する 不認和単量体の配合は、不飽和ポリエステル製

ウ鰮ルパーオキサイド、セーブチルパーオキサ 源流 イド等の有機過酸化物、アゾピスイソブチロニ トリル等のジアゾ化合物などの重合開始剤の! 種又は 2 種以上を 0.00 s~s 重量部、好きしく は 0.0 ょ~ 4 重量部さらに必要に応じてナフテ ン酸コパルト、オクテン酸コパルト、脂肪族ア ミン類、メルカプタンなどの重合促進剤の / 種 又は 2 種以上を 0.005~5 重量部配合し、加熱 により、又は電温でラジカルを発生させて硬化 せしめられる。

本発明の不飽和ポリエステル樹脂には、用途 に応じてその硬化前の樹脂にさらにチタンホワ イト、カーポンプラツクなどの各種の類料類、 クレイ、滑石、炭酸カルシウムをどの充塡剤型、 ガラス繊維、ポリエステル繊維、石耕、石英穂 維などの強化用機維ィ、酸化マグネシウム、 酸化マグネシウム、酸化カルシウム^Vなどの増粘 を 剤、Yステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ア (物) ルミニウムなどの雕型剤などを適宜に配合して、 **並科、アRア、8MC、BMC、プレミツクス**



特開昭54-143494(5)

等の形態において各種の用途に使用することが てきる。

本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物から 製造された硬化物は、著しく耐楽品性が優れて いる。例えば100℃、10%カセイソーダ水 磨液中における樹脂注型板の耐久時間は / ♯ 0 時間以上にも建する。

従来公知の不飽和ポリエステル樹脂の多くは 30時間以下である。また、本発明の不飽和水 リエステル樹脂組成物は無色透明であるため、 その硬化させた樹脂は有機ガラスの一種として 歯科面の用途に通する。また着色も自由に行な える。更に本発明の放状不飽和ポリエステル樹 脂組成物は、硬化させて固体状の不飽和ポリエ ステル樹脂を得る際の体積収縮率が従来公知の 不規和ポリエステル樹脂組成物のそれより小さ い。例えば、従来公知の液状不飽和ポリエステ ル樹脂組成物は体徴収縮率が8~11%である が本発明のそれはよ~7%である。このため本 祭明の不慎和求リエスデル樹脂組成物は硬化ド

際して寸法安定性が良く、またガラス繊維に含 及させてガラス機能強化プラスチック(PRP) を製造する場合でも、強化プラスチック表面に しわが発生しにくく平滑な表面が得られる利点

以下に実施例及び比較例をあげて詳しく説明 する。なお、以下の各例における部及び%は特 に付記しない限り重量にもとづくものである。

冷却器、回転境拌機および温度計を備えた3 しのステレレス製反応器内にテレフタル機 639 タ(3.8 ょモル)、トリシクロデカンジメチロ ール / 6 6 / 9 (8.4 7 モル)を仕込み、遺律条 件下で毎分20の窒素ガスを導入しながら温度 230℃、常圧下で4時間、エステル化反応を 行なつた(以下第一段エステル化という)。と の間に留出した生成水はノヨミなであつた。得 られた生成物の微価はくであつた。この系を / ゞ 0 でまで冷却した後、フマル酸 4 4 7 9 (3.8 3モル)を加え、温度コノので、常圧下

で2時間超合反応を行なつた(以下第2段縮合 反応という)。生成物の鬱価はノノであつた。

この縮合物を110℃に冷却してスチレンモ ノマー16009とよく境拌、混合し、液状の不 **飽和ポリエステル樹脂組成物を開製した。との** 肉脂組成物は無色透明であり、25℃における 粘度は9.3ポイズであつた。

との液状不飽和ポリエステル樹脂組成物 100 部に対して6分ナフテン酸コパルト水軽液(促 進剤) 0.5部、よよ名メチルエチルケトンパー オキサイドアルコール酢液(重合開始剤)/部 を添加し、電温でゲル化させた後、120℃で 3時間加熱して硬化させ、JIS-K-69.9 (1976)に規定する耐アルカリ性試験用注型 板を作製した。

同規格の耐アルカリ性試験法に従つて100 で、 / 0 %カセイソーダ水帯液中に放注型板3 枚を160時間浸償したが3枚とも何ら異常は 思められなかつた。また100℃、10%カセ イソーダ水路液に1日間浸漉した径にその重量 🗍 算出したところ 0.1 %であつた。

を秤載し吸水率を算出したところの.4 / %であ つた。

また別途前記の液状不飽和ポリエステル樹脂 組成物に前配促進剤、塩合開始剤を同量添加し 同規格に合致する機層板を作製した。との機層 . 板を同規格に従つて強度試験を行なつたところ、 曲げ強さ40.2㎏/122、引張無強さ30.5㎏/123、1 パーコール硬度 5 5、曲げ弾性率 2 5 6 0 kg/xm² であつた。

実施例2

実施例/にかいてテレフタル酸の半分量をイ ソフタル酸に置き換えた以外は全く同様にして 製造した不飽和ポリエステル街脂組成物につい て客施例/と同様にして庄型版を作製し、100 で、 / 0 % カセイソーダ 水路 液中に 談注型 板3 ・枚を120時間以上浸漬したが3枚とも何ら異 常は餌められなかつた。

また100℃、10%カセイソーダ水溶液に 8日間浸漬した後にその重量を秤量し吸水率を

特朗昭54-1434946)

また、実施例/と同様にして得られた機構板 強度は表/の通りである。

比較例/

この組合物を120℃に冷却してスチレンモノマー10009とよく提拌、混合して液状の不 庭和ポリエステル樹脂組成物を調製した。この 樹脂組成物は無色透明であり、23℃における 粘度は10.5 ポイズであつた。

ここの樹脂組成物から実施例/と同様にして注

型板を作製し、実施例/と同様に/00で、2/0%カセイソーダ水溶液中に放注型板 3 枚受しない。 第したところ、約 2 の時間で表面が変化して来た。また、実施例/と同様にして得た後層板の 機械強度は表/の通りである。

比較例2

比較例/においてテレフタル酸の代りに全量イソフタル酸に置き換えた以外は全く同様にして樹脂組成物を調製した。この組成物をもとに実施例/と同様にして得た住型板および減層板の物性を表/に示す。

H. 极 94 3

上校例/においてテレフタル酸の半分量をイソフタル酸に置き換えた以外は全く同様にして 樹脂組成物を調製した。この組成物をもとに実 施例/と同様にして得た注型板および横層板の 物性を表/に示す。

比收例4、5

市販のピスフェノール系不飽和ポリエステル樹脂とピニルエステル樹脂の硬化物を100℃、

/ 0 % カセイソーダ水溶液に 8 日間浸漬した後にその重量を秤量し、吸水率を算出したところ それぞれ / .7 ≤ %、 0 .7 0 %でもつた。

比較例6

.....

実施例 / と同様な反応器内に無水フタル酸 6 3 0 9 (3.8 3 モル) 、無水マレイン酸 4 4 7 9 (3.8 3 モル) 、トリシクロデカンジメタノール / 6 6 / 9 (8.4 7 モル) を投入し、検控の 6 2 4 0 で の 元量の 2 まガスを 4 人 で で か ら 温度 2 4 0 で で か と な る よ り に さ せ た 。 この 4 日本 で と の 4 日本 で と な の 4 日本 で と な な は 3.2 ポイズで あ つ た 。

この液状不飽和ポリエステル樹脂組成物から 実施例/と同様にして注型板を作製し煮沸テスト/00で、/0%カセイソーダ水溶液による 浸慣テストを実施した。煮沸テストでは24時 間后に白化した。

又、 / 0 0 で、 / 0 % カセイソーダ水路液中に浸漬したところ、約 8 0 時間で表面が変化して来た。

JI8-8-69.9 (1974) による熱変形温度は75でもつた。その他物性は表1に示す。 実施例3

実施例/においてトリンクロデカンジメチロールの30%をプロピレングリコールに置き換えた以外は同様にして製造した不飽和ポリエステル街脂組成物について、実施例/と同様にして注型板を作製し、/00℃、/0%カセイソーダ水再液中に該注型板3枚を/00時間浸漬したが3枚とも何ら異常は認められなかつた。

また!00℃、10%カセイソーダ水溶液に8日間浸漬した後にその意量を秤量し吸水率を算出したところ、08%であつた。また実施例1と同様にして得られた積層板強度は扱1の通りである。

		第1段エステル化反応									第 2 股 宣献合反応 .					機踏組成物		往型板		改 層 板	
(F ()		DK.		#		操作		" 集 件		·	瓜	#	按	作集(件	250	粘度	耐アルカ	*2 吸水率	引任	B 17
		应和多塩基酸		グリコール		温度		圧力等陥		章鱼	不數和多值基		温度	時間	腺藥	典 庆		リ性動久	以小学	強度	強度
		8 m	モル数		モル数		C	10/ala	Ъr		80	モル数	C	hr		×	ポイズ	時間	*	K9/mat	K9/mm2
実	,	TPA	3.85	TCD	8.47	2/0	~ 230	0	*	3	PA	3.85	210	2	"	40	9.3	160<	0.41	30.5	40.2
施	2	TPA IPA	1.92	70D	8.47		,	0	#	3	PA	3.85	210	2	10	40	9.0	120<	0.5	32.0	43.2
94	3	TPA	3.85		6.78	190	~ 230	,	u	4	PA	3.88	210	2	"	40	8:9	100<	0.8	31.5	42.7
	.,	TPA	3.25	PG	8.47	210	~ 230	3.0	6	7	PA	3.85	210	*	/2	40	7.2	70>	1.5	31.5	42.8
Ħ	2	IPA	3.25	PG	8.47	2/0	~ 230	3.0	- 5	•	PA	3.85	210	•	"	40	7.5	50>	2.0	33.2	46.4
	3	TPA IPA	1.92	PG	8.47	210	~ 230	3.0	1.	10	PA	3.85	210		/2	40	8.2	70>	1.2	32.3	.42.5
400	#	市級 ピスフェノール系不良和ポリエステル樹脂																160<	1.75	30.3	40.2
64	,		市販 ピニルエステル 樹脂															160<	0.70	30.5	41.3
	*	OPA	3.85	TCD	8.47	210	~ 230	ò	-	-	MAN	3.85	210	1.5	23	40	3.2	80>	1.1	26.5	37.5

*/ 3元系共縮合 *2 /00℃、/0%カセイソーダ液に8日間浸渍后の重量変化率

TPA : テレフタル歌 TOD : トリシクロデカンジメチロー

74 : フマル酸

IPA:イソフタル微 PG : プロピレングリコール MAN : 無水マレイン酸

OPA : オルソフタル酸